

# アルキルベンゼン-水蒸気反応用担持ロジウム触媒の調製に関する研究

著者	加藤 泰良
号	552
発行年	1981
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11501">http://hdl.handle.net/10097/11501</a>

氏 名	加 藤 泰 良
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 56 年 5 月 13 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 47 年 3 月 名古屋大学理学部化学科卒業
学 位 論 文 題 目	アルキルベンゼン——水蒸気反応用担持ロジウム 触媒の調製に関する基礎的研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 荻野 義定    東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 天野 果    東北大学教授 西山 諒行

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

芳香族炭化水素は、石油化学工業の基礎原料として多量に使用されている。なかでもベンゼンは、合成繊維、プラスチックなどの重要な化学製品の原料として需要がきわめて大きく、その需要と生産の比率に著しい不均衡が生じている。これを是正するため、トルエン、あるいは、キシレンをベンゼンに転換する水素化脱アルキルプロセスが開発され、稼動しているのが実状である。

ところが、近年、水素化脱硫などの石油精製に水素が大量に使用されるようになり、その結果、水素価格が上昇し、これが水素化脱アルキル法によるベンゼン製造価格の上昇をもたらしている。このような水素市場の動向を反映して、脱アルキル化剤として水蒸気を用いる脱アルキル反応が注目されるようになった。この反応は、多量の水素を副生することや、低温で行い得ることなど、工業的に魅力あるものであるが、これを実用プロセスとして成立させるためには、高性能な触媒の開発が必須である。このため、Ni 系あるいは Rh 系の触媒を中心に多くの研究がなされてきたが、実用化されるには到っていない。

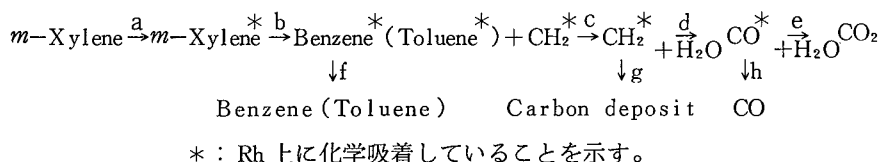
以上のような背景のもとに、工業的使用に耐えるような高活性水蒸気脱アルキル触媒の調製に有用な触媒工学的知見の集積と体系化を目的として、本研究に着手した。

## 第2章 反応特性からみたRh/MgWO<sub>4</sub>触媒中のRh金属とMgWO<sub>4</sub>担体の役割

本研究の第1ステップにおける試験触媒として、Rh/MgWO<sub>4</sub>触媒を選定した。この触媒とRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を中心とするいくつかの触媒とを用い、*m*-キシレンの水蒸気脱アルキル反応を行い、それらの反応生成物分布を比較することにより、Rh/MgWO<sub>4</sub>触媒の作用機構を考察した。

上記反応に対するRh/MgWO<sub>4</sub>触媒の turnover frequency は、試験した触媒中最も大きく、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のその約4倍であった。また、この触媒上での反応では、ガス生成物中のCO濃度が、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の場合の約1/6と低く、高温でも炭素状物質の析出も少ないという好ましい結果が得られた。

このような事実と初期ガス生成物分布の考察から、MgWO<sub>4</sub>触媒が、水を活性化し、次の反応経路中のdとeの過程、すなわち、水による脱メチルフラグメントの酸化過程の促進に効果を現わしていると推論した。



一方、いずれの触媒を用いた場合にも、初期液生成物中にベンゼンが高率で見い出され、その値もほぼ等しかった。このことから、アルキルベンゼン分子は、ベンゼン環をロジウム面に平行にした吸着姿勢をとるものと考えた。そして、ロジウム触媒は、ニッケル触媒と異なり、このような吸着姿勢をとっても、ベンゼン環が崩壊しないという性質をもっており、これは、担体に依存しない性質と推定した。

以上の諸結果の中では、特に担体による水の活性化が重要であり、この点に関連するRh/MgWO<sub>4</sub>の作用機構を明らかにすることが、目的達成のために必要であると考えた。

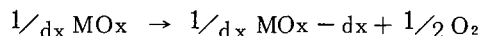
## 第3章 パルス反応による水の活性化機構の検討

Rh/MgWO<sub>4</sub>触媒上の*m*-キシレン-水蒸気反応における水の活性化機構を明らかにするため、Rh/MWO<sub>4</sub> (M=Mg, Ca, Sr)触媒とRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いて、CO, CH<sub>4</sub>, *m*-キシレン、あるいは、水を反応物とするパルス反応を行った。

COと水のパルス反応の結果を考察し、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒上では、水が表面ヒドロキシル基の形で吸着して活性化されるのに対し、Rh/MgWO<sub>4</sub>触媒上では、水が気相水素と表面酸素に解離して活性化されるのであろうと推論した。このような機構によって、触媒上に形成されると思われる表面酸素種は、CH<sub>4</sub>あるいは*m*-キシレンのメチル基にも、高い反応性を示した。さらに、Rh/MgWO<sub>4</sub>上に形成された表面酸素の反応性は、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上のヒドロキシル基の約7倍にも達することがわかった。このようなことから、Rh/MgWO<sub>4</sub>触媒が脱アルキル反応に対し高活性を示すのは、上述のような高活性表面酸素種の存在に起因するものと考えた。

次に、Rh/MWO<sub>4</sub>触媒上でのCOと水の反応に熱力学的考察を加え、水の活性化がMWO<sub>4</sub>担体

のRedox 反応を介して進行すると考えられることを示すと共に、次式の酸素解離反応における自由エネルギー変化の小さい酸化物と Rh を組合わせて触媒にすることが、水の活性化には効果的であろうと推論した。

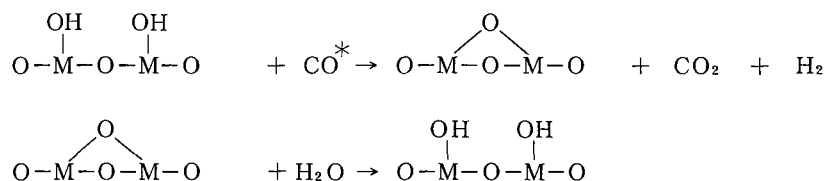


#### 第 4 章 水の活性化タイプによる触媒の分類

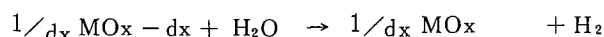
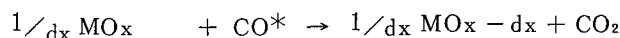
本章では、触媒上での水の活生化に関する知見を拡げ、これを触媒調製という観点から整理・体系化することに必要なデータを得るため、種々の酸化物を担体とするロジウム触媒を用い、COと水のパルス反応を行った。

その結果、Rh/酸化物触媒は、水の活性化機構の差異により、以下のように2つのグループに大別されることを示した。

タイプ I 触媒： Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/ZrO<sub>2</sub>, Rh/TiO<sub>2</sub>, Rh/SiO<sub>2</sub>およびRh/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



タイプ II 触媒： Rh/UO<sub>2</sub>, Rh/VO<sub>2</sub>, Rh/MoO<sub>3</sub> および Rh/WO<sub>3</sub>



MO<sub>x</sub>：担体酸化物      CO\*：ロジウム上に吸着したCO

なお、パルス法により求めた上記諸触媒のCOとの反応活性序列は、流通法による*m*-キシレンの水蒸気脱アルキル活性序列と良く一致し、前者の反応で触媒の性能を試験することが後者の反応に必要な触媒の検討に役立つことを明らかにした。

さらに、タイプ II 触媒について、これらの活性序列と、担体酸化物の酸素解離に伴う自由エネルギー変化の序列とを比較し、この自由エネルギー変化の小さいVO<sub>2</sub>やUO<sub>2</sub>が、水の活性化に優れ、水蒸気脱アルキル反応用触媒の優れた担体になり得るであろうと判断した。

#### 第 5 章 固体電池の起電力測定とRh/金属酸化物触媒の活性決定因子

第 4 章で推定したタイプ II 触媒の活性決定因子を検証すると共に、触媒性能の改良に当たって、容易に改良の程度を確認できる手段を得るため、COのパルス反応と組合わせた固体電池の起電力について検討した。

触媒によるCOの酸化速度は、触媒の起電力ないしは触媒の酸化還元電位と直線関係にあり、

酸化還元電位が触媒活性の決定因子の一つであると考えられることを見出した。一方、触媒にCOパルスを送り、触媒上の活性酸素量を求め、酸化活性が表面酸素濃度に比例することを見出した。そして、このことは、上記した酸化活性が酸化還元電位に比例するということと等価であることを示した。

次に、COの逐次パルス反応に伴う起電力変化を測定し、触媒の酸化能は、触媒からCOによって除去される酸素単位量当たりの起電力変化 $\partial(|\Delta E|)/\partial Y$ の小さいものほど高いという事実があることを明らかにした。すなわち、 $\partial(|\Delta E|)/\partial Y$ の序列に関し、次のような関係があることを示した。

$$\text{Rh}/\text{VO}_2 < \text{Rh}/\text{UO}_2 < \text{Rh}/\text{MgWO}_4 < \text{Rh}/\text{CaWO}_4$$

さらに、この序列が、担体酸化物の酸素解離に伴う自由エネルギー変化から予想される序列とも一致することを示した。これらのことから、 $\partial(|\Delta E|)/\partial Y$ なる量が、触媒活性を決定する重要な一因子であると判断した。

## 第6章 Rh/TiO<sub>2</sub>・VO<sub>2</sub>触媒の設計と調製

第2章から第5章までに明らかにしてきた触媒の作用機構、水の活性化能、あるいは、触媒活性の決定因子などの諸知見を統合し、水蒸気脱アルキル反応用触媒の改良設計と調製を行った。

すなわち、前章で得た活性決定因子である $\partial(|\Delta E|)/\partial Y$ の序列から、Rh/VO<sub>2</sub>触媒を改良の対象に選び、その性能を大きく向上させることを計画した。そして、この計画を実行するための方針を明確にするため、機械的混合によって得たモデル触媒系でのパルス反応と、起電力測定を実施した。その結果を考察し、適当な担体上によく分散させたVO<sub>2</sub>上にロジウムを分散担持すれば目的が達成できるであろうと推論した。

ついで、上記の推論にそった触媒調製を実施した。すなわち、担体にTiO<sub>2</sub>を選び、これにVO<sub>2</sub>を担持してTiO<sub>2</sub>・VO<sub>2</sub>を得た。そして、この複合担体上に効果的にロジウムを担持するには、[Rh(acac)<sub>3</sub>]のアセトン溶液を含浸した後、空気流中で加熱分解を行えばよいということを見出した。その結果、高活性なRh/TiO<sub>2</sub>・VO<sub>2</sub>触媒(Rh:1 wt%, Ti/V=95/5(原子比))を得た。そして、この触媒について、調製に先だって立てた3項目の方針、すなわち(1)触媒にタイプIIの水の活性化能を保持せしめること、(2)触媒の表面酸素量を増加させること、および(3)触媒の表面酸素の酸化力を増大させること、が実現されていることを、COのパルス反応と起電力測定によって検証した。

以上の他、Rh/TiO<sub>2</sub>・VO<sub>2</sub>触媒がn-ヘプタンの水蒸気改質反応にも高い活性を示すことを明らかにした。

## 第7章 総括

以上の結果を総括した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

基礎研究に立脚した触媒調製法の確立は、触媒工学における最近の重要課題であるが、この課題を達成するには、特定の触媒ごとに調製法の基礎を明確化する必要がある。このような観点から、著者は、アルキルベンゼンの水蒸気脱アルキル化触媒を対象にして、高性能触媒が具備すべき基本的性質を明らかにし、これを触媒調製に応用する方途を示すための研究を行った。本論文は、その成果をとりまとめたもので、全編7章から成る。

第1章は序論である。

第2章では、参照触媒である  $\text{Rh}/\text{MgWO}_4$  と  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  の脱アルキル化性能を比較し、前者の優れた性能をその作用機構と関連づけ、水を活性化しうる担体の存在が、触媒活性発現の基本的因子であることを指摘している。

第3章では、水の活性化機構を詳しく追究している。 $\text{MWO}_4$  型担体 ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) は、水を酸素と水素に解離させ、反応しやすい表面酸素に転化させていることを発見し、触媒化学に新知見を加えている。

第4章では、水の活性化機構の検討対象を拡張し、一般化を指向した考察を行っている。種々の金属酸化物について、部分的酸素放出の自由エネルギー変化を熱力学的に求め、これと担持ロジウム触媒の水の活性化能、触媒能などを相関させたことは、担体選定法の一般化に通じるもので、高く評価される。

第5章では、触媒に水の解離酸素を保持させ、これに  $\text{CO}$  パルスを与えたときの起電力変化について、測定法を確立し、測定結果を解析して、表面酸素量だけでなく、その活性度も知りうることを明らかにし、これら諸データを用いて予測した各種触媒の活性序列が、担体の酸素放出自由エネルギー変化からの予測結果、ならびに実験結果と一致することを示した。すなわち、熱力学的データに代りかつこれを補完し、複合酸化物をも包含する広範な担体酸化物について、表面酸素の活性等を知る手段を得た。これは担体選定に明確で一般的な基盤を与える優れた成果である。

第6章では、著者提案の基準により主担体  $\text{VO}_2$  を選び、これを  $\text{TiO}_2$  で補強して  $\text{Rh}/\text{VO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  を調製し、それが既往の触媒に劣らぬ脱アルキル化性能をもつこと、合成ガス製造に重要な炭化水素の水蒸気改質性能でも優れていることを示すと共に、その原因が、水を酸化力の高い表面酸素に転化せしめる担体の効果にあることを、起電力変化の測定から実証した。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文は担体効果の観点から、担持ロジウム触媒について、活性発現の基本となる水の活性化に関する基礎的知見を集積整理し、すすんでこれを触媒調製に適用してみせたもので、触媒工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。